

Kraus

L27 ANSWER 37 OF 48 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
AN 1975:515967 CAPLUS Full-text
DN 83:115967
TI Heat stabilizers for vinyl chloride resins
IN Kawasumi, Haruo; Sato, Nobutomo; Morita, Keiji; Miyaji, Yoshihiro;
Hayashi, Hideo
PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 50051147	A2	19750507	JP 1973-100853	19730907
PRAI	JP 1973-100853		19730907		

AB Heat stabilized vinyl chloride resin compns. contain Ca stearate (I) [1592-23-0] 0.1-1.0, Zn stearate (II) [557-05-1] 0.1-1.0, organotin compds. 0.05-3.0, polyols 0.05-0.7, lubricants 0.1-1.5, and Ca, Mg, or Al carboxylate salts 0.1-2.0 weight% (based on resin). Thus, a mixture of PVC [9002-86-2] 100, I 0.5, II 0.5, diisooctyl dioctyltinbis(thioacetate) (III) [26401-97-8] 0.1, Ca acrylate [6292-01-9] 0.5, polyethylene glycol [25322-68-3] 0.3, and stearic acid [57-11-4] 0.5 part was rolled 5 min at 170° to give 0.5-mm sheets which blackened after 80 min in an oven at 200°, compared with 55 min for a similar sheet without I and 60 min for a similar sheet without III. Similarly stabilized was hexadecyl vinyl ether-vinyl chloride copolymer [25820-80-8].

IT 9002-90-8 25322-68-3
RL: USES (Uses)
(heat stabilizers containing, for low-toxic vinyl chloride polymers or copolymers)

IT 9002-86-2
RL: USES (Uses)
(heat stabilizers for, low-toxic)



特許願(1)

(2,000円)

昭和48年9月7日

特許庁長官　新藤英雄

1. 発明の名称
熱安定化塩化ビニル樹脂組成物

2. 発明者

居所　名古屋市港区船見町1-1
東亜合成化学工業株式会社研究所内

氏名　カワスミハルオ　(はか4名)

3. 特許出願人

居所　〒105 東京都港区西新橋1の14の1

名称(303) 東亜合成化学工業株式会社
代表取締役 増田完五

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通



(2) 請書副本 1通



48 100853

明細書

1. 発明の名称

熱安定化塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 塩化ビニル樹脂100重量部に対して下記a)～e)を添加してなる熱安定化塩化ビニル樹脂組成物。

a) ステアリン酸カルシウム 0.1～1.0重量部

b) ステアリン酸亜鉛 0.1～1.0重量部

c) 有機錫化合物 0.05～3.0重量部

d) 多価アルコール 0.05～0.7重量部

e) 清滑剤 0.1～1.5重量部

f) カルボン酸のカルシウム、マグネシウム、

アルミニウム塩より選ばれた少くとも1種

g) 0.1～2.0重量部。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱安定性にすぐれた塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニル樹脂(以下PVCと記す)の成形加工においてPVC単独ではその加工温度でPVC

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-51147

⑫公開日 昭50.(1975) 5. 7.

⑬特願昭 48-100853

⑭出願日 昭48.(1973) 9. 7.

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号 7438 48

7438 48 7438 48

6843 48

⑮日本分類

25(I)C121.2	C08L 27/06
25(V)A232.51	C08K 5/09
25(I)C121.11	C08K 5/57
25(I)C121.23	C08K 5/05 //
(C08K 5/09	
C08K 5/57	
C08K 5/05)	
(C08K 5/57	

最終頁へつづく

は容易に塩膜を発生しつつ熱分解を起し、成形物は機械的強度の劣化と同時に黒褐色に着色する。この熱分解による着色を防止する為加工に際してはナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、バリウム、アルミニウム、錫、鉛などを含む有機化合物、無機化合物及びエポキシ化合物、含留素有機化合物など塩膜抑制能のある化合物が熱安定剤として用いられている。これら熱安定剤の中でもカドミウム、バリウム、錫のカルボン酸塩、鉛無機塩、有機錫化合物は熱安定化作用が強く、従来より大量に使用されている。

しかし最近では、PVC加工工程上の労働衛生の面、及びPVCの食品容器包装上の食品衛生の面よりカドミウム、バリウム、錫、鉛系の熱安定剤はその使用がきびしい規制をうけるようになって來ている。その為熱安定化作用が弱く從来あまり使用されていなかつたマグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物が無毒性熱安定剤として見直されて來る。しかしこれら無毒性熱安定剤配合はカドミウム化合物、バリウム化合物、

鉛化合物、錫化合物などの熱安定剤配合と比較して成型加工における連続運転性に劣り、生産性の低下、成型品のコスト上昇など大きな問題がある。そこで本発明者等は日本塩ビ食品衛生協議会（略称：J.H.P.A）及びアメリカのF.D.A認可の無毒性熱安定剤を使用して安価で、且つ熱安定性が良好で生産性に優れた配合系について総合的な検討を行なつた結果、カルシウム及び亜鉛の金属石けん、錫系（前記J.H.P.A及びF.D.Aにより認可された）安定剤、及びカルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムより選ばれた少くとも1種の化合物、以上の化合物が無毒安価であり、すぐれた熱安定性を与えることを見出し、引続き研究の結果、本発明の樹脂組成物を完成するに至つた。

即ち本発明は、塩化ビニル樹脂100部（重量部；以下同じ）に対して下記a)～d)を添加してなるものである。

a) ステアリン酸カルシウム	0.1～1.0部
b) ステアリン酸亜鉛	0.1～1.0部

3

次にd)のステアリン酸亜鉛の使用量であるが、これが塩化ビニル樹脂100部に対して0.1部未満となるときは配合によつて得たPVC成形物の熱安定性が不充分となり、又1.0部をこえると逆にPVC成形物の熱安定性を劣化しコスト高になると云う不利益がある。

又c)の有機錫化合物としてはJ.H.P.A、およびF.D.Aにより認可されているステアリン酸第1級塩、オレイン酸第1級塩、ジエトロオクチル錫ラクリン酸塩、ジエトロオクチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジエトロオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジエトロオクチル錫ビス（イソオクチルオグリコール酸エステル）塩、ジエトロオクチル錫1,4-ブタンジオールオグリコール酸塩、ポリイオノン（オビス-2-ブチル錫サルファイド）、ジエトロオクチル錫オキシ化香料塩2エチルヘキシルオグリコール酸エステル塩などであり、これらはその配合量が塩化ビニル樹脂100部に対して0.05部未満の場合には熱安定性効果に乏しく、3.0部をこえる場合には組成物のコスト上昇とな



特開昭50-51147(2)	
0) 有機錫化合物	0.05～3.0部
1) 多価アルコール	0.05～0.7部
2) 滑剤	0.1～1.5部
3) カルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウム塩より選ばれた少くとも1種を	0.1～2.0部

以上であるが、本発明で適用する塩化ビニル樹脂は通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合または溶液重合によつて得られる塩化ビニル単独重合体及び塩化ビニルを主体とし、これと共に重合し得るビニルエステル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、ビニルケトン、ビニリデンハライドなどのビニル系单量体或はモノオレフィン单量体との共重合体をも包含する。

又本発明の目的を達成するために使用する前記a)のステアリン酸カルシウムの添加量は塩化ビニル樹脂100部に対して0.1～1.0部であるが、0.1部未満では配合によつて得たPVC成形物の熱安定性は充分満足されるものとはならず、1.0部を越るとPVC成形物の色調の悪化、ブレートアウトの発生、コストの上昇などの面で不利となる。

4

るのみならず、J.H.P.Aで定められた規制値をこえることになり、好ましくない。

次に又d)で使用する多価アルコールであるが、これにはグリセリン、ポリエチレンジリコール、プロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、モノおよびジベンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトールなどが挙げられる。

これら多価アルコールの添加量は製品の相溶性、ブレートアウト、ブリードなどを考慮して定めるべきであり塩化ビニル樹脂100部に対して0.6～0.7部の範囲とすべきであるが、かかる範囲内において前記した諸欠点の発現が認められない。又e)の滑剤としてはポリエチレン、合成パラフィン、ポリブロピレンの如き脂肪族炭化水素、ステアリン酸の如き高級脂肪酸、オレイルパルミトアマイド、エチレンビス脂肪酸アマイドの如きアマイド化合物、ステアリン酸ローブチル、セバシン酸ジブチルの如き脂肪酸エステル、スペームアセチワックス、モンタンワックスの如きワックス

5

6

類等の汎用滑剤が挙げられ、その使用量が塩化ビニル樹脂100部当たり0.1～1.5部の範囲で成形物に対して好結果を与える。

次に又上記記載したカルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの塩類としては、低級脂肪族カルボン酸、又はオキシカルボン酸のマグネシウム、カルシウム、アルミニウム塩類であり、低級脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸の上記塩類としては、炭素数1乃至6の脂肪族炭化水素基を有するカルボン酸金属塩、又は炭化水素基の水素を水酸基で置換したオキシカルボン酸金属塩であつて分岐の有無を問わない。更にモノ又はポリカルボン酸、ポリオキシカルボン酸の上記金属塩であつてもよい。

具体的にはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸、イソバレリアン酸の如き飽和モノカルボン酸の金属塩、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、テグリジン酸、プロピオール酸、テトロール酸の如き不飽和モノカルボン酸の金属塩、シユク酸、マロン酸、コハク酸、

グルタル酸の如き不飽和ジカルボン酸の金属塩、グルコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸の如きオキシカルボン酸の金属塩などが挙げられる。

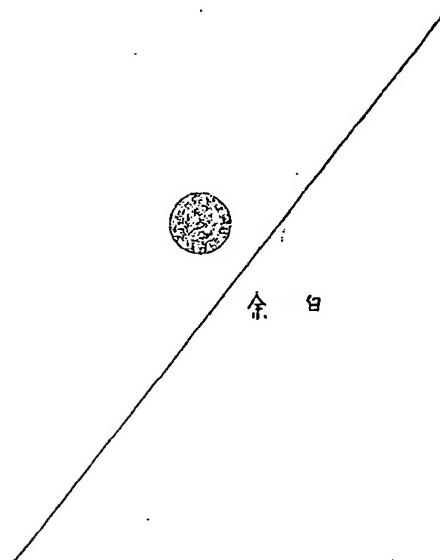
これらの使用量は、塩化ビニル樹脂100部に対して0.1～2.0部であるが、0.1部未満ではPVC成形物の熱安定性は期待出来ず、又2.0部をこえても使用量に比例した熱安定性向上の効果はなく、製品コストの上昇と云う欠点もあり、上記範囲内で添加することが必要である。

以下に本発明を実施例、比較例によつて説明するが、これらにおいて組成物の熱安定性評価の特徴を示す熟化時間は、各組成物を170℃に加熱したロール上で5分間熟練して厚さ0.5%のシートを作り、これを200℃に温度を調節したギヤー式オーブンに入れて加熱し、シートが分解変色し完全熟化するまでの時間を測定して熟化時間としたものである。

実施例1～16および比較例1～8

下記第1表に示す塩化ビニル樹脂組成物の配合を実行ない、その各々について熱安定性試験

を実施した。その結果は第1表に示す通りであつた。



第 1 表

	実験例																比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8		
塩化ビニル単独重合体 (kg)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
ステアリン酸カルシウム (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7		
ステアリン酸亜鉛 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
有機酸	ジエトオクチル酸ビスイソオクチド (%)	0.1		0.1	0.2	0.1	0.1		0.1		0.1		0.1		0.1			0.1							0.1	
硫酸	ジエトオクチル酸マレイン酸エステル (%)							0.1																		
硝酸	ジエトオクチル酸1,4-ブタンジオール (%)								0.1																	
化合物	ジエトオクチル酸ラウリル酸 (%)	0.1								0.1								0.1		0.1					0.1	
物質	オレイン酸1,4-ブタンジオール (%)																	0.1								
ステアリン酸第1級項 (%)																										
カーボン酸	アクリル酸カルシウム (%)	0.5																	0.5							
カルボン酸	アクリル酸マグネシウム (%)		0.5																							
水酸化物	アクリル酸アルミニウム (%)		0.5																							
硫酸	酢酸カルシウム (%)									0.7																
硫酸	酢酸カルシウム (%)									0.7																
硫酸	メタクリル酸カルシウム (%)									0.7																
硫酸	プロピオン酸カルシウム (%)									0.7																
硫酸	マレイン酸マグネシウム (%)										0.7															
硫酸	マロン酸アルミニウム (%)										0.7															
硫酸	グルタル酸カルシウム (%)										0.7															
硫酸	クエン酸カルシウム (%)										0.7															
硫酸	クエン酸マグネシウム (%)										0.7															
多価	グリセリン (%)										0.3								0.3							
硫酸	マンニトール (%)										0.3								0.3							
硫酸	ポリエチレングリコール (%)	0.3	0.3	0.3							0.3								0.3	0.3	0.3	0.3				
硫酸	プロピレングリコール (%)										0.3															
硫酸	ソルビトール (%)										0.3								0.3							
硫酸	ペントエリスリトール (%)										0.3	0.3	0.3	0.3					0.3							
硫酸	ステアリン酸 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5								0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
硫酸	パラフィンワックス (%)										0.5								0.5	0.5						
硫酸	オレイルパルミトアミド (%)											0.5														
硫酸	熱安定性 (熟化時間) (分)	80	80	80	65	70	80	70	80	80	80	80	80	80	80	70	70	70	70	69	55	43	30	50	40	30

10

実施例 17、18 及び比較例 9、10

塩化ビニル 9.5 部、セチルビニルエーテル 5 部よりなる混合物を共重合して得た共重合体を用いて

- (1) 実施例 1 と同様の熱安定剤配合による樹脂組成物 (実施例 17)
- (2) 実施例 4 と同様の熱安定剤配合による樹脂組成物 (実施例 18)
- (3) 比較例 4 と同様の熱安定剤配合による樹脂組成物 (比較例 9)
- (4) 比較例 7 と同様の熱安定剤配合による樹脂組成物 (比較例 10)

以上の 4 種の組成物を得、それらの熱安定性も試験して第 2 表の結果を得た。

5. 前記以外の説明者

居所 名古屋市港区船見町 1-1
東亜合成化学工業株式会社 研究所内

氏名 サトウノブトモ

居所 同所

氏名 モリ森田ケイ数治

居所 同所

氏名 ミヤジヨシ雄博

居所 同所

氏名 ハヤシ林碧秀

第 2 表

	熱安定性 (分)
実施例 17	80
実施例 18	80
比較例 9	40
比較例 10	40

特許出版人の名称

東亜合成化学工業株式会社

序内整理番号

⑤2日本分類	⑤1 Int.CI ² C08K 5/09 C08K 5/05) (C08K 5/05 C08K 5/09 C08K 5/57)
--------	---